

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720121150040

UDC_____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

先驱体转化法制备铕掺杂硅基氮氧化物
荧光粉及其发光性能

Preparation and Photoluminescence of Europium-doped Silicon
Based Oxynitride Phosphors by Polymer-derived Method

李 泉

指导教师姓名: 张 颖 教 授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 年 月

论文答辩日期: 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

_____ 另 外 , 该 学 位 论 文 为
() 课题(组)的研究成果, 获得
() 课题(组)经费或实验室的资助, 在
() 实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组
负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉具有高的热稳定性、对环境友好及优异的发光性能,在照明显示领域具有很大的应用前景。目前,这类材料的制备通常采用固相反应法,需要高温高压等苛刻条件,因此,有必要研究和开发一种原料简单、制备条件温和的制备铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉的新方法。

本论文探讨了一种以固态聚碳硅烷和乙酰丙酮铈为原料,通过先驱体转化法制备铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉的制备方法。该方法首先将固态聚碳硅烷与乙酰丙酮铈在 $320 \sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行反应得到聚铈碳硅烷先驱体;然后在氨气气氛中将聚铈碳硅烷先驱体升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,完成氮化和有机-无机转化;最后在氨气气氛下在 $1500 \sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结形成铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉。在此基础上,系统地考察了烧结温度、原料聚碳硅烷与乙酰丙酮铈的重量比、合成温度、保温时间、氮化过程升温程序等重要制备参数对组成结构和发光性能的影响,并对铈的掺杂量和表面化学态进行了初步研究。

结果表明,先驱体转化法制备的荧光粉颗粒一般具有纳米级,其晶相主要是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的混合相, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相含量随烧结温度和烧结保温时间的升高而增加,实验测得硅/氮原子比为 $0.52 \sim 0.9$,由于氧的存在,与氮化硅的理论硅/氮原子比 0.75 有偏差。紫外激发下在黄到橙光区间发光并且有两个荧光寿命。通过调节制备参数,可得到发光强度最大且发射波长最长 (600 nm) 铈掺杂硅基氮氧化物荧光粉,该荧光粉具有短的棒状颗粒 (长度约 $200 \sim 400\text{ nm}$, 直径约为 150 nm), 硅/氮原子比约 0.75 , 接近纯 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 铈含量为 2.99% , 平均荧光寿命约为 20.3 ns 。

元素分析表明,先驱体转化法可以有效除碳,制得的荧光粉基本不含碳 (小于 0.5%)。铈在荧光粉中以三种价态 (Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 和 Eu^0) 存在,当烧结温度超过 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚碳硅烷与乙酰丙酮铈的原料比大于 $3:1$,以及较高的合成温度和较长的烧结保温时间,都会促进原料中 Eu^{3+} 向低价态转化,而改变氮化过程的升温程序对 Eu^{3+} 含量影响较小,主要发生 Eu^{2+} - Eu^0 之间的转化。增加烧结保温时间和升高烧结温度都会使铈掺杂量降低,降低聚碳硅烷与乙酰丙酮铈的原料比有利于铈掺杂量的提高,而合成温度和氮化过程的升温程序对荧光粉中铈的掺杂量影响较小。

关键词: 先驱体转化法; 铈掺杂; 硅基氮氧化物; 荧光粉

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Europium (Eu) doped silicon based oxynitride phosphors have great potential applications in the area of lighting and display for their high thermostabilities because of their thermal stabilities, being environmentally friendly and excellent luminescence properties. Currently, the synthesis routes of these materials are usually through solid state reaction, which requires such harsh preparation conditions as high temperature and high pressure. It is, therefore, necessary to research and develop a novel method to prepare Eu doped silicon based oxynitride phosphors with simple raw materials and mild conditions.

In this work, the Eu doped silicon based oxynitride phosphor was synthesized by a polymer-derived method. Using solid polycarbosilane (S-PCS) and europium acetylacetonate $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ as raw materials, the precursor named poly-europium carbosilane could be formed by reacting S-PCS with $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ at $320 \sim 380\text{ }^\circ\text{C}$, followed by precursor nitriding and organic-inorganic transformation processes to substitute carbon with nitrogen using an ammonia (NH_3) gas at $0 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, and finally, the formation of Eu doped silicon based oxynitride phosphor through crystallization in a nitrogen (N_2) atmosphere and $1500 \sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$. Accordingly, the effects of important parameters, namely, sintering temperature, weight ratio of PCS to $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$, synthesis temperature, holding time and heating procedure during nitriding, on the compositions, structures and luminescence properties of phosphors were systematically investigated. The amounts and surface chemical states of Eu doping were also preliminarily studied.

It was shown that the crystal structures of nanometer sized phosphors prepared by the polymer-derived method were the mixture of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. The contents of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ increased as the rise of sintering temperature and holding time, and the empirical ratios of silicon to nitrogen (Si/ N) were $0.52 \sim 0.9$ due to the presence of oxygen, which deviated from those of theoretical ones (0.75). Under an ultraviolet excitation, the phosphors emitted in the range of yellow to orange and exhibited two fluorescence lifetime behaviors. By controlling the preparation parameters, Eu doped silicon based oxynitride phosphor with the largest relative emission intensity and longest emission wavelength (600 nm) could be achieved. This phosphor consisted of short rod-shaped particles ($200 \sim 400\text{ nm}$ in

length, about 150 nm in diameter) showing almost the pure β - Si_3N_4 phase with the empirical ratio of Si/ N being 0.75 which is identical to the theoretical value, and the content of Eu doped was 2.99%. The average fluorescence lifetime was 20.3 ns.

The elemental analysis results revealed that polymer-derived method could efficiently remove carbon carrying from the raw materials, accordingly, almost carbon free (less than 0.5 %) phosphors could be obtained. The surface chemical states of Eu existed in phosphors prepared by precursor-derived method were in three states (Eu^{3+} , Eu^{2+} and Eu^0). When the sintering temperature exceeded 1550 °C, and the weight ratio of S-PCS to $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ was larger than 3: 1, as well as the higher synthesis temperature and longer holding time would accelerate the transformation of Eu^{3+} to lower valences of Eu. The heating procedure during the nitriding process had little effect on the amount of Eu^{3+} and mainly enhanced the transformation of Eu^{2+} – Eu^0 . The increases of sintering temperature and holding time could lead to the decrease in the amount of Eu doping. Lowering the weight ratio of S-PCS to $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ was beneficial to raise the amount of Eu doping, while the synthesis temperature and heating procedure during the nitriding process were virtually ineffective on the amount of Eu doping.

Key words: Polymer-derived Method; Europium-doped; Silicon based oxynitride; Phosphor

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 引 言	1
1.1 发光材料概述	1
1.1.1 稀土发光原理简介	1
1.1.2 荧光粉概述	3
1.2 稀土掺杂硅基氮氧化物荧光粉研究进展	7
1.2.1 氮化硅基荧光粉	7
1.2.2 碱金属硅氮化合物荧光粉	9
1.2.3 碱金属硅氧氮化合物荧光粉	11
1.2.4 含铝硅氮(氧)化合物荧光粉	12
1.3 目前存在的主要问题	14
1.4 本课题的研究意义和目标及内容	15
1.4.1 本研究的意义	15
1.4.2 本研究的目标及内容	15
第二章 实 验	17
2.1 原材料及试剂	17
2.2 荧光粉制备	17
2.2.1 先驱体聚钨碳硅烷的合成	17
2.2.2 钨掺杂硅基氮氧化物荧光粉的制备	18
2.3 荧光粉表征	19
2.3.1 仪器和设备	19
2.3.2 表征	20
第三章 结果与讨论	25
3.1 钨掺杂硅基氮氧化物荧光粉的先驱体转化法制备	25
3.1.1 制备工艺探索	25
3.1.2 制备参数的影响	37
3.1.3 本节小结	77
3.2 钨的掺杂量和表面化学态	77
3.2.1 掺杂量	77
3.2.2 表面化学态	79
3.2.3 本节小结	84
第四章 结 论	85
第五章 对未来工作的建议	87

参考文献.....	89
硕士期间发表论文.....	99
致 谢	101

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
chapter 1 Intruduction.....	1
1.1 Overview of luminescence materials.....	1
1.1.2 Brief introduction of the luminous theory of rare earth.....	1
1.2.1 Overview of phosphors.....	3
1.2 Research progress in rare earth activated silicon based oxynitride phosphors	7
1.2.1 Silicon nitride based phosphors.....	7
1.2.2 Alkali metal silicon based nitride phosphors	9
1.2.3 Alkali metal silicon based oxynitride phosphors.....	11
1.2.4 Aluminiferous silicon based oxynitride phosphors	12
1.3 Existing problems	14
1.4 Research significance, object and contents	15
1.4.1 Research significance	15
1.4.2 Research object and contents.....	15
Chapter 2 Experimentals	17
2.1 Raw materials	17
2.2 Preparation of phosphors	17
2.2.1 Synthesis of precursor poly-europium carbon silane	17
2.2.2 Preparation of Eu-doped silicon based oxynitride phosphors	18
2.3 Characterization of phosphors.....	19
2.3.1 Instruments and equipments	19
2.3.2 Characterization	20
Chapter 3 results and discussion.....	25
3.1 Preparation of Eu-doped silicon based oxynitride phosphors by polymer-derived method.....	25
3.1.1 Exploration of preparation process.....	25
3.1.2 Influence of preparation parameters	37
3.1.3 Summary.....	77
3.2 Doping amount and surface chemical states of Europium	77
3.2.1 Doping amount	77
3.2.2 Surface chemical states.....	79
3.2.3 Summary.....	84
Chapter 4 Conclusions	85

Chapter 5 Suggestions for future work	87
Reference	89
Publised papers.....	99
Acknowledgements.....	101

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 引言

1.1 发光材料概述

发光是一种能量传递的方式，是指物质从外界吸收激发能量，然后以光的形式释放出来的过程^[1-4]，根据激发能量的不同，发光可以分为以下七种^[3-4]：光致发光、电致发光、阴极射线发光、高能粒子发光、化学发光、生物发光和摩擦发光。

发光材料就是指在上述不同类型的能量的激发下能够产生光发射的材料，发光材料一般包括两个部分：一是作为材料主体的化合物，就是基质，主要为发光提供合适的晶格环境；二是掺入基质里面的少量杂质离子，即激活剂，作为发光材料的发光中心。发光材料可以是无机材料，也可以是有机材料，材料的形态可以是晶态，液态，粉体等等。

荧光粉是利用光致发光把外部的光能转化成可见光的粉末发光材料，是非常重要的发光材料，广泛用于显示照明领域，其中，荧光粉中的激活剂作为荧光粉的发光中心对其光学性能有很重要的作用，可以掺入荧光粉中作为发光中心的离子有很多^[5-8]，但是稀土离子由于它特殊的电子构型和丰富的能级结构而倍受研究者的青睐^[9-15]，本节将对稀土发光原理及荧光粉进行简要介绍。

1.1.1 稀土发光原理简介

稀土元素主要包括原子序数位于 21 的钪、原子序数位于 39 的钇以及原子序数从 57 到 71 的 15 种镧系元素^[2]。

发光的本质是电子跃迁导致的能量转换，稀土离子发光过程可以用下图 1.1 来表示：稀土离子作为发光中心吸收激发光源的光子能量而使电子从基态跃迁到激发态，然后经过弛豫过程降到激发态的最低能级，最后跃迁到基态，多余的能量以发出荧光的形式存在。

可见稀土离子之所以有丰富而特殊的发光性能，与稀土离子特殊的电子层结构是密切相关的^[16]。稀土元素的电子层结构大致可以分为以下四种：

铈原子的电子层结构： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

铈原子的电子层结构： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$

镧系原子电子层结构（I）： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

镧系原子电子层结构（II）： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 6s^2$

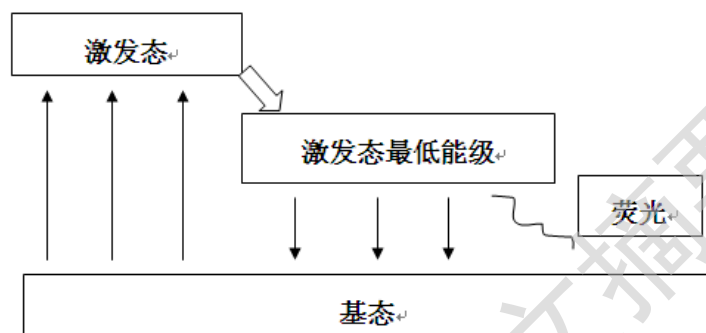


图 1.1 稀土离子发光过程

Figure 1.1 Luminescence process of rare earth ions

其中，镧系元素由于电子层结构丰富而受到广泛研究，镧系元素在反应时容易失去 5d、6s 和 4f 亚层电子而形成+3 价的离子，其中， Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 由于 4f 轨道比稳定状态多余一个电子，有进一步氧化成+4 价的趋势， Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 由于 4f 轨道比稳定状态缺少一个电子，有进一步还原成+2 价的趋势。 La^{3+} 和 Lu^{3+} 二个稀土离子由于最外层电子轨道处于全充满的状态，根据洪特定则，它们具有极稳定的电子构型，因而最外层电子不具备跃迁的能力，不能作为发光中心离子。而 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 虽然最外层电子处于半充满状态，理论上比较稳定，但是它们的第七个电子却比较容易跃迁，是非常有效的激活剂。

根据镧系稀土离子的电子构型，它的激发跃迁方式主要可能有三种：4f-4f 跃迁、4f-5d 跃迁和电荷迁移。而镧系稀土离子可分为正常+3 价稀土离子和非正常价态稀土离子，这两类离子跃迁方式各有不同，下面将以 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 为例简要介绍。

正常+3 价稀土离子如 Eu^{3+} ，电子层结构为 $[Xe] 4f^6 5s^2 5p^6$ ，由于 4f 被外层完全充满的 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子所隔绝，基本不受晶体场环境的影响，主要发生组态内的 4f-4f 跃迁，但是根据宇称选择定则，自由三价稀土离子同一组态内的 4f-4f 电偶极跃迁是禁戒的，只能发生磁偶极和电四极跃迁这两种强度微弱的跃迁，正是由于这种性质，使 4f-4f 跃迁的概率很小，激发态的寿命较长，谱线多为线状，但是掺入到实际晶体

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.